



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 076 927
A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 82108241.9

(51) Int. Cl.³: **C 04 B 13/22, C 04 B 13/21**

(22) Anmeldetag: 08.09.82

(30) Priorität: 12.10.81 CH 6513/81

(71) Anmelder: Sika AG, vorm. Kaspar Winkler & Co.,
Tüffenvies 16-22, CH-8048 Zürich (CH)

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 20.04.83
Patentblatt 83/16

(72) Erfinder: Bürge, Theodor, Waldrüttistrasse 3,
CH-8954 Geroldswil (CH)
Erfinder: Bodenmann, Eugen, Schauenbergstrasse 21,
CH-8046 Zürich (CH)

(84) Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL
SE

(74) Vertreter: Blum, Rudolf Emil Ernst et al, c/o E. BLUM &
CO. Vorderberg 11, CH-8044 Zürich (CH)

(54) Alkalifreier Abbindebeschleuniger für hydraulische Bindemittel.

(57) Zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens eines hydraulischen Bindemittels, wie Zement, Kalk, hydraulischer Kalk und Gips sowie daraus hergestelltem Mörtel und Beton, werden dem Gemisch, welches das genannte Bindemittel enthält, von 0,5 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gewicht dieses Bindemittels, eines alkalifreien Abbinde- und Erhärtungsbeschleunigers zugegeben, wobei dieser Beschleuniger Aluminiumhydroxid enthält.

EP 0 076 927 A1

- 1 -

ALKALIFREIER ABBINDEBESCHLEUNIGER FUER HYDRAULISCHE
BINDEMittel

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Beschleunigung des Abbindens hydraulischer Bindemittel wie Zement und daraus hergestelltem Mörtel und Beton. Anwendungsmöglichkeiten dieses Verfahrens liegen in 5 der Herstellung vorfabrizierter Elemente und dem Beschleunigen von auf der Baustelle hergestellten Betons. Im ersten Falle kann die übliche Erhärtungsbeschleunigung durch Wärme (Elektro- oder Ölheizung oder Dampf) verkürzt oder gar eliminiert werden. Im zweiten Falle können die 10 Ausschalfzeiten für den Beton verkürzt werden oder es kann auch bei tiefer Temperatur weiter betoniert werden.

In all diesen Fällen bringt das erfindungsgemäße Verfahren erhebliche, wirtschaftliche Vorteile. Ein besonderes Einsatzgebiet ist der Spritzmörtel und Spritzbeton. 15

Solche Mörtel und Betone dienen zur Herstellung von Bauwerken des Hoch- und Tiefbaues sowie für den Ausbau und die Auskleidung von unterirdischen, natürlich oder künstlich geschaffenen Hohlräumen, wie Stollen-, Tunnel- 20 oder Bergbauten, bei welchen der Beton den statischen Erfordernissen entsprechen sowie wasserdicht sein muss. Sie dienen ebenfalls zur Konsolidierung von Baugruben, Böschungen, lockeren Felswänden etc.

Es sind bereits viele Substanzen bekannt, welche 25 das Abbinden und Erhärten von Beton beschleunigen: Die ge-

bräuchlichsten sind u.a. stark alkalisch reagierende Stoffe, wie Alkalihydroxide, Alkalikarbonate, Alkalisilikate, Alkalialuminate und Erdalkalichloride.

Bei den stark alkalisch reagierenden Stoffen treten unerwünschte Belästigungen des Verarbeiters auf. So können solche Produkte die Haut sehr stark verätzen und Augenentzündungen verursachen, welche die Sehfähigkeit beeinträchtigen können. Durch Einatmen des beim Verarbeiten entstehenden Staubes können auch schädliche Auswirkungen auf die Atemwege entstehen.

Betontechnologisch gesehen, reduzieren stark alkalische Abbindebeschleuniger die Endfestigkeiten, vergrößern das Schwinden, was zu Rissbildung führen kann und deshalb die Dauerhaftigkeit eines Bauwerkes in Frage stellt.

Chloridhaltige Abbindebeschleuniger sind in der Regel auf einer Baustelle unerwünscht, weil sie sowohl an den Armierungseisen im Beton wie auch an Baustellengeräten zur Korrosion führen können.

Im weiteren ist bekannt, dass chloridhaltige Abbindebeschleuniger die Chemikalienbeständigkeit, vor allem die Sulfatbeständigkeit des Zementes, stark reduzieren.

Ueberraschenderweise wurde nunmehr gefunden, dass völlig alkali- und chloridfreie Abbindebeschleuniger herstellbar sind, welche demzufolge die Haut und Augen nicht irritieren und die Korrosion nicht fördern.

Da die erfundungsgemässen Abbindebeschleuniger keine Alkalien enthalten, werden weder die Festigkeitsentwicklung noch das Schwinden negativ beeinflusst. Diese Abbindebeschleuniger bestehen gänzlich oder zum Teil aus feinteiligem, amorphen Aluminiumhydroxid. Durch Abmischen des amorphen Aluminiumhydroxides mit wasserlöslichen Sulfaten, Nitraten, Formiaten der Erdalkali- und Übergangsmetalle kann der abbindebeschleunigende Effekt auf Zement in nicht zu erwartendem Masse gesteigert werden.

Durch diese Abmischungen kann der Anteil Aluminiumhydroxid

bei gleichbleibender Abbindebeschleunigung auf unter die Hälfte reduziert werden.

Einen analogen Effekt zeigen auch die löslichen Salze von Natrium oder Kalium oder Mischsalze wie beispielsweise Alaune, Natriumaluminiumsulfat oder Kaliumaluminumsulfat.

Zur Verminderung der Staubentwicklung beim Verwenden des erfindungsgemässen Abbindebeschleunigers können wasserquellbare Stoffe wie Methyl-Hydroxyethyl-, Hydroxypropylcellulosen oder andere zugesetzt werden.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern:

Vorgehen

100 gr Portlandzement werden mit 100 gr feinem Quarzmehl (6400 mesh) trocken vermischt. Dann wird die benötigte 15 Menge Abbindebeschleuniger und 55 cm³ Wasser zugesetzt und 30 Sekunden gemischt. An der resultierenden Moertelmi- schung werden die Abbindezeiten nach VICAT gemäss SIA NORM 215 oder DIN 1164 bestimmt.

Alle Resultate sind in den Figuren graphisch dar- 20 gestellt.

Aufgezeichnet sind jeweils die Abbindezeiten von reinem Aluminiumhydroxid, dem wasserlöslichem Salz und einer Kombination von je gleichen Gewichtsteilen der beiden.

Ueberraschenderweise konnte dabei jeweils eine ver- 25 stärkte Abbindebeschleunigung der Kombination gefunden werden, was nicht vorauszusehen war.

Beispiele (Resultate siehe Figuren 1 bis 9)

Nr. 1 Einfluss von Natriumnitrat (siehe Figur 1)

Nr. 2 Einfluss von Calciumnitrat (siehe Figur 2)

30 Nr. 3 Einfluss von Kaliumaluminiumsulfat (siehe Figur 3)

Nr. 4 " " Aluminiumsulfat (siehe Figur 4)

Nr. 5 " " Magnesiumsulfat (siehe Figur 5)

Nr. 6 " " Eisensulfat (siehe Figur 6)

Nr. 7 Einfluss von Natriumsulfat (siehe Figur 7)

Nr. 8 Einfluss von Kaliumsulfat (siehe Figur 8)

Nr. 9 Einfluss von Natriumformiat (siehe Figur 9)

In den Beispielen 1 bis 9 betrug beim Abbindebe-
5 ginn PC : Quarzmehl = 1 : 1 und W/Z = 0,55

In den Figuren 1 bis 9 zeigt die Kurve 1 die Ab-
bindezeit des im entsprechenden Beispiel verwendeten, wei-
ter oben angegebenen wasserlöslichen Salzes, die Kurve 2
zeigt die Abbindezeit von reinem Aluminiumhydroxid

10 Al(OH)_3) und die Kurve 3 zeigt die Abbindezeit einer 1 : 1
Kombination (Gewichtsteile) aus oben genanntem Salz und
 Al(OH)_3 .

Aufgrund der gewünschten Abbindezeiten oder den
aus der Praxis gestellten Anforderungen können nun die
15 günstigsten Kombinationen ausgewählt werden. Die Auswahl
wird ebenfalls durch die vorgesehene Arbeitsmethode be-
stimmt, sei es nun Transportbeton, Ortsbeton, Vorfabrika-
tion oder Spritzbeton.

Beispiel Nr. 10

20 Eine Mörtelmischung aus 3 Gew. Teilen Sand und 1 Gew. Teil
Portlandzement wurde unter Zusatz von 5 % eines konventio-
nellen, alkalibasierten Beschleunigers gespritzt. Zur
Anwendung gelangte eine Mörtelspritzmaschine Typ ALIVA 240
mit 1 Liter Rotor. Nach 24 Stunden wurden aus dem erhärte-
25 ten Spritzmörtel Bohrkerne entnommen und nach verschiede-
nen Zeiten die Druckfestigkeit bestimmt.

Beispiel Nr. 11

Gleicher Versuch wie Beispiel Nr. 10, aber unter Verwendung
von 5 % eines erfindungsgemässen, alkalifreien Abbindebe-
30 schleunigers.

Die Bestimmung der Druckfestigkeiten aus Beispiel
Nr. 10 und Nr. 11 gab die folgenden Resultate in MPa (Mit-
telwert aus jeweils 3 Bohrkernen).

	Alter des Bohrkerns	konventioneller Abbindebeschleu- niger	erfindungs- gemäßser alkalifreier Abbindebe- schleuniger
5	1 Tag	11,5	15,8
	3 Tage	15,9	34,8
	7 Tage	20,2	42,9
	28 Tage	32,8	50,8
	56 Tage	34,5	52,3
	90 Tage	34,0	54,5
	180 Tage	33,3	63,1

Der positive Einfluss des alkalifreien Abbindebeschleunigers auf die Druckfestigkeiten ist augenscheinlich.

Ein ebenso günstiger Einfluss konnte auf das Schwindverhalten festgestellt werden. Das Schwinden nach 28 Tagen war mit dem alkalifreien Abbindebeschleuniger ca. 15 30 % kleiner.

Beispiel Nr. 12

Eine Mörtelmischung wie in Beispiel Nr. 10 beschrieben, wird in einem Falle mit einem konventionellen Abbindebeschleuniger verspritzt. Im andern Falle wurde die gleiche Menge des erfindungsgemässen Abbindebeschleunigers eingesetzt, welchem jedoch vorgängig 10 % einer Methylcellulose beigemischt wurde. Mit einem "Massometer" wurde die Staubkonzentration während dem Spritzen gemessen. Der Messort war 0,5 m hinter dem Düsenführer. Die Gesamtstaubmessung erfolgte 30 Sekunden nach Beginn des Spritzens. Die zweite Messung, bei welcher der lungengängige (Silikose bildende) Staub < 5 μ Teilgrösse gemessen wurde, fand 2 Minuten nach der ersten Messung statt.

Zusatzmittel	Staubkonzentration in mg/m ³ Luft	
	Gesamtstaub	Teilchen < 5 µ
vor dem Spritzen	0,06	-
ohne	17,5	8,9
5 konventioneller Abbindebeschleuniger	17,7	8,4
erfindungsgemässer Abbindebeschleuniger	3,8	2,6

Der zulässige Grenzwert MAK von 8 mgr/m³ Luft wird
 10 mit dem erfindungsgemässen Zusatzmittel deutlich unter-
 schritten.

Beim erfindungsgemässen Verfahren wird ein Abbinde-
 beschleuniger aus 10 - 100 % amorphen Aluminiumhydroxid
 und 0 - 90 % eines wasserlöslichen Sulfates, Nitrates oder
 15 Formiates und 0 - 50 % eines quellbaren Polymers in einer
 Menge von 0,1 - 10 % bezogen auf das Gewicht des Zementes
 eingesetzt.

Selbstverständlich können diese Zusatzmittel auch
 vorgemischt mit hydraulischem Bindemittel und Zuschlag-
 20 stoffen in sog. Fertigmörtel eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Beschleunigung des Abbindens und Erhärtens eines hydraulischen Bindemittels, wie Zement, Kalk, hydraulischer Kalk und Gips sowie daraus hergestelltem Mörtel und Beton, dadurch gekennzeichnet, dass man dem 5 Gemisch, welches das genannte Bindemittel enthält, von 0,5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht dieses Bindemittels, eines alkalifreien Abbinde- und Erhärtungsbeschleunigers zugibt, wobei dieser Beschleuniger Aluminiumhydroxid enthält.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man feinteiliges, amorphes Aluminiumhydroxid mit einer Korngrösse von 0,1 bis 5 µm verwendet.
- 15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger 10 bis 100 Gew.-% amorphes Aluminiumhydroxid und 0 - 90 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen Sulfates und/oder Nitrates und/oder Formiates enthält, wobei diese Sulfate, Nitrates und Formiate vorzugsweise in der Form von 20 Salzen mit mehrwertigen Kationen eingesetzt werden.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass dem Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger 0 - 30 Gew.-% wenigstens einer quellfähigen Methyl-, Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutylcellulose, Hydroxyethylmethyl-, Hydroxypropylmethyl-, Hydroxybutylmethylcellulose zugemischt wird.
- 30 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger 10 - 100 Gew.-% amorphes Aluminiumhydroxid, 0 - 90 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen Sulfates und/oder Nitrates und/oder Formiates, und 0 - 30 Gew.-% wenigstens eines quellfähigen Polymers enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger in Kombination mit bekannten Zementzusatzmitteln, wie Verflüssigern, Superverflüssigern und Luftporenbildern, eingesetzt wird.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger wenigstens einen weiteren Zusatz- und/oder Hilfsstoff enthält.

10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger als Pulver oder fein dispergiert in Wasser angewendet wird.

15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger vorgemischt in hydraulischen Bindemitteln und Zuschlagstoffen zur Anwendung gelangt.

10. Alkalifreier Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger, dadurch gekennzeichnet, dass er Aluminiumhydroxid
20 enthält.

11. Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass er amorphes feinteiliges Aluminiumhydroxid mit einer Korngrösse von 0,1 bis 5 μm enthält.

25 12. Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der Ansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass er 10 bis 100 Gew.-% amorphes Aluminiumhydroxid und 0 - 90 Gew.-% wenigstens eines wasserlöslichen Sulfates und/oder Nitrates und/oder Formiates enthält, wobei diese Sulfate, 30 Nitratoe und Formatoe vorzugsweise in der Form der Salze mehrwertiger Kationen eingesetzt werden.

13. Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass er 0 - 30 Gew.-% wenigstens einer quellfähigen Methyl-,
35 Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl-, Hydroxybutylcellulose,

0076927

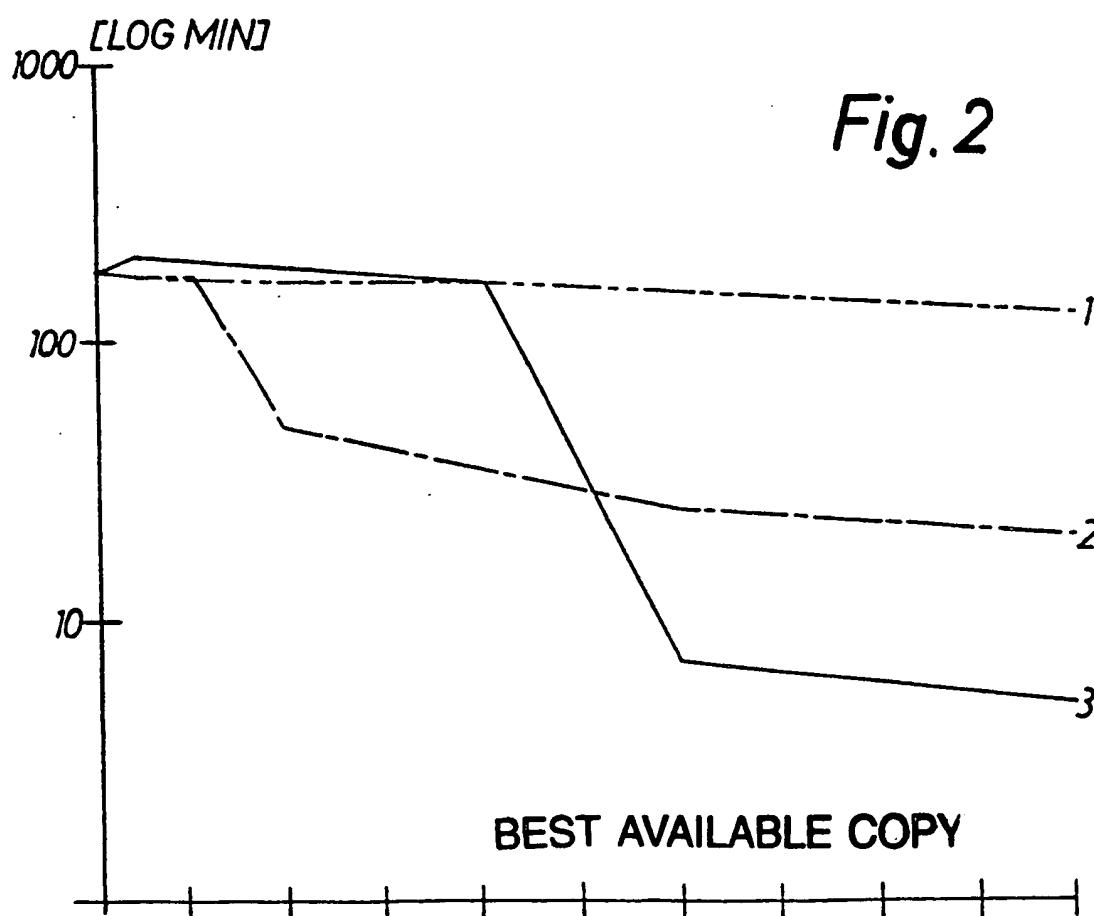
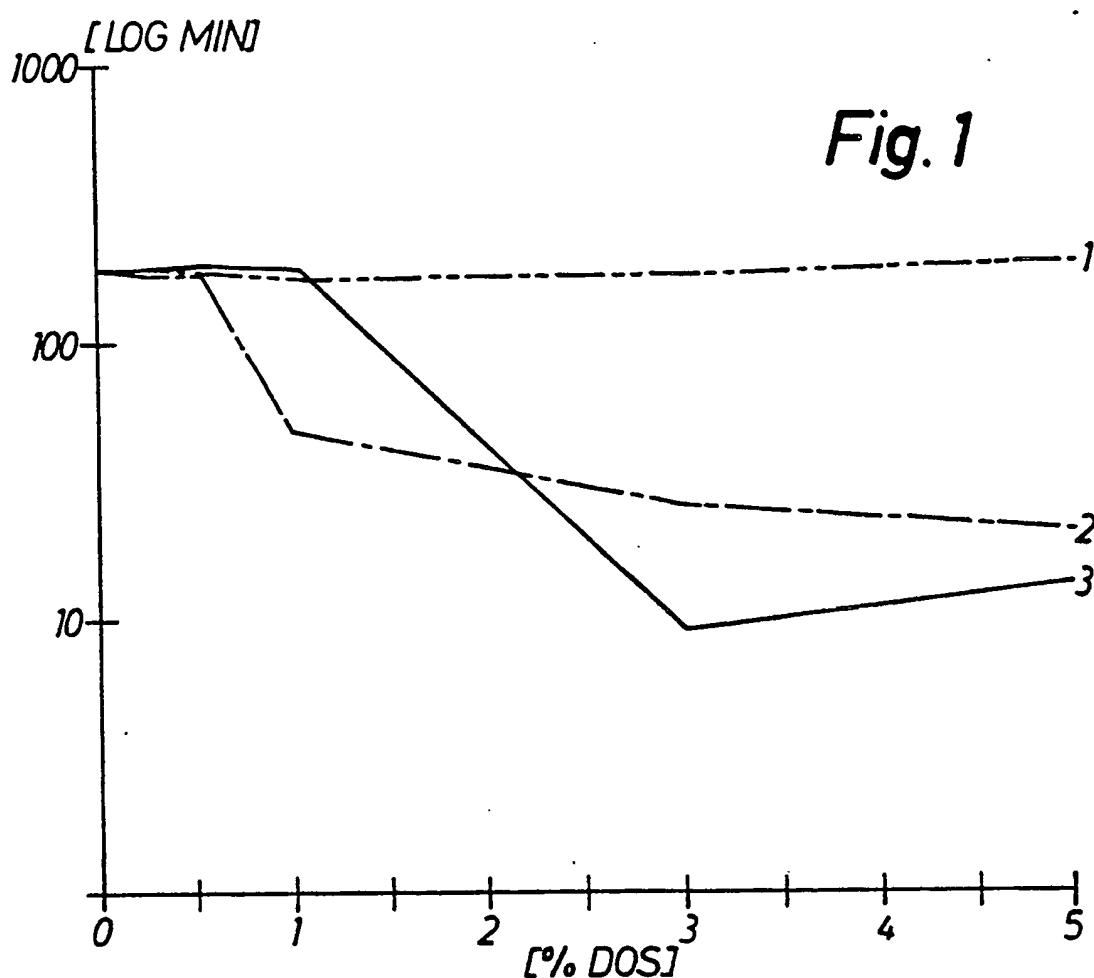
- 3 -

Hydroxyethylmethyl-, Hydroxypropylmethyl-, Hydroxybutyl-methylicellulose enthält.

14. Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass er 10 - 100 Gew.-% amorphes Aluminiumhydroxid, 0 - 90 Gew.-% wenigsten eines wasserlöslichen Sulfates und/oder Nitrates und/oder Formiates, und 0 - 30 Gew.-% wenigstens eines quellfähigen Polymers enthält.

15. Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass er mit bekannten Zementzusatzmitteln, wie Verflüssigern, Superverflüssigern und Luftporenbildnern, kombiniert ist.

16. Abbinde- und Erhärtungsbeschleuniger nach einem der Ansprüche 10 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass er wenigstens einen weiteren Zusatz- und/oder Hilfsstoff enthält.



BEST AVAILABLE COPY

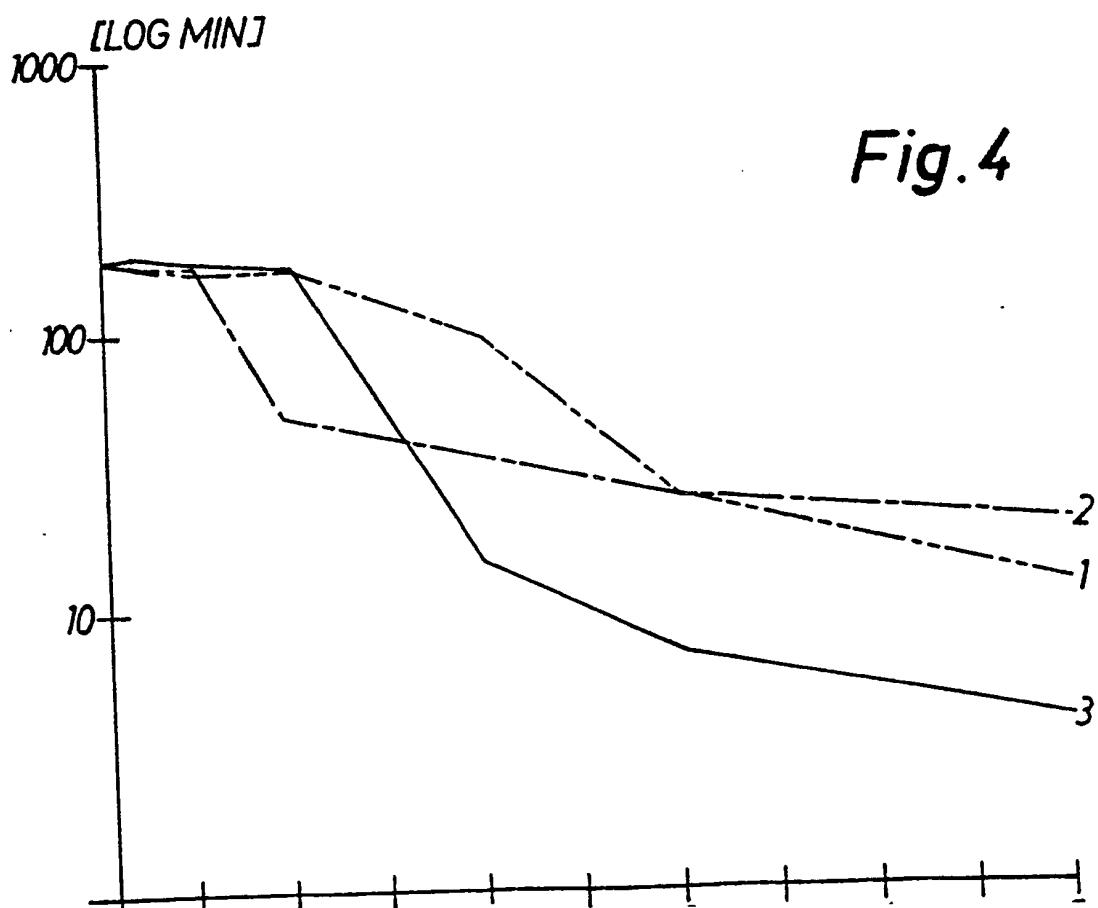
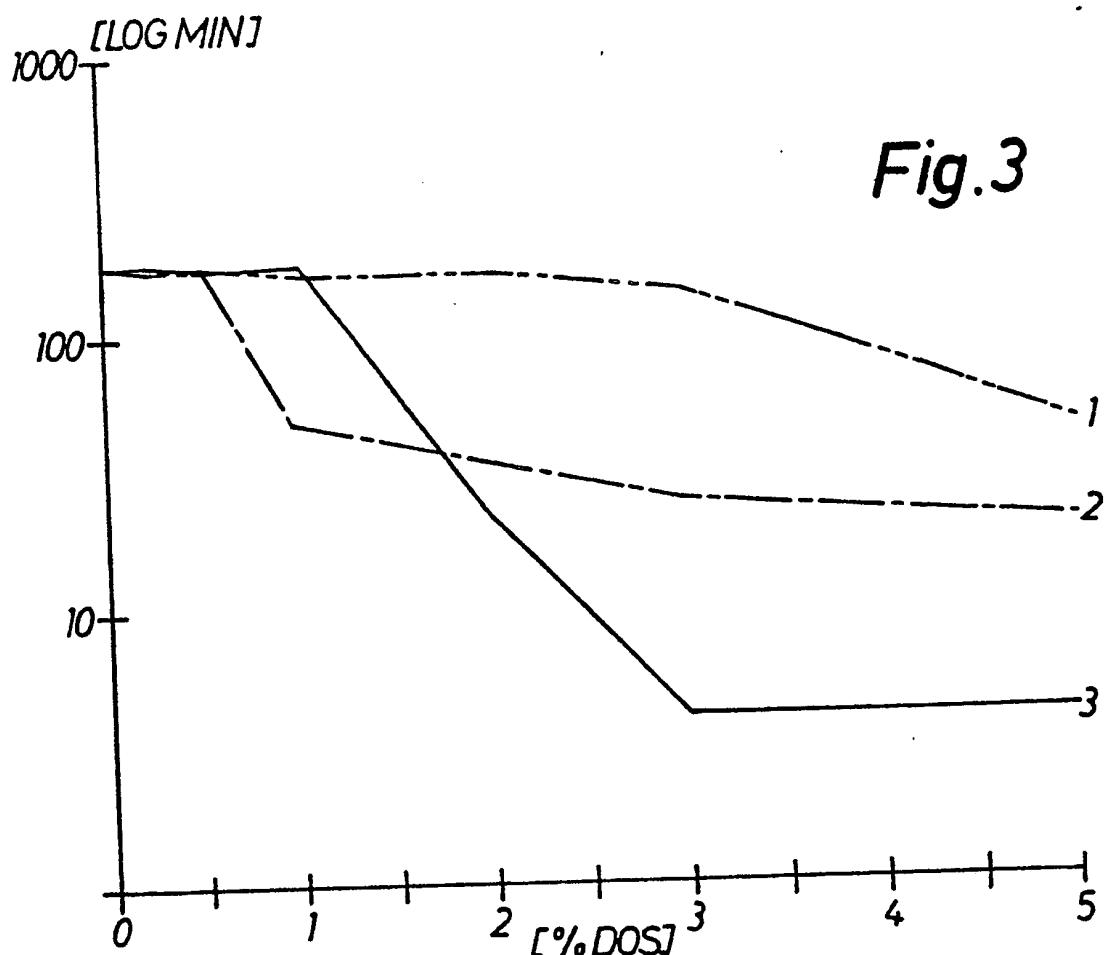


Fig. 5

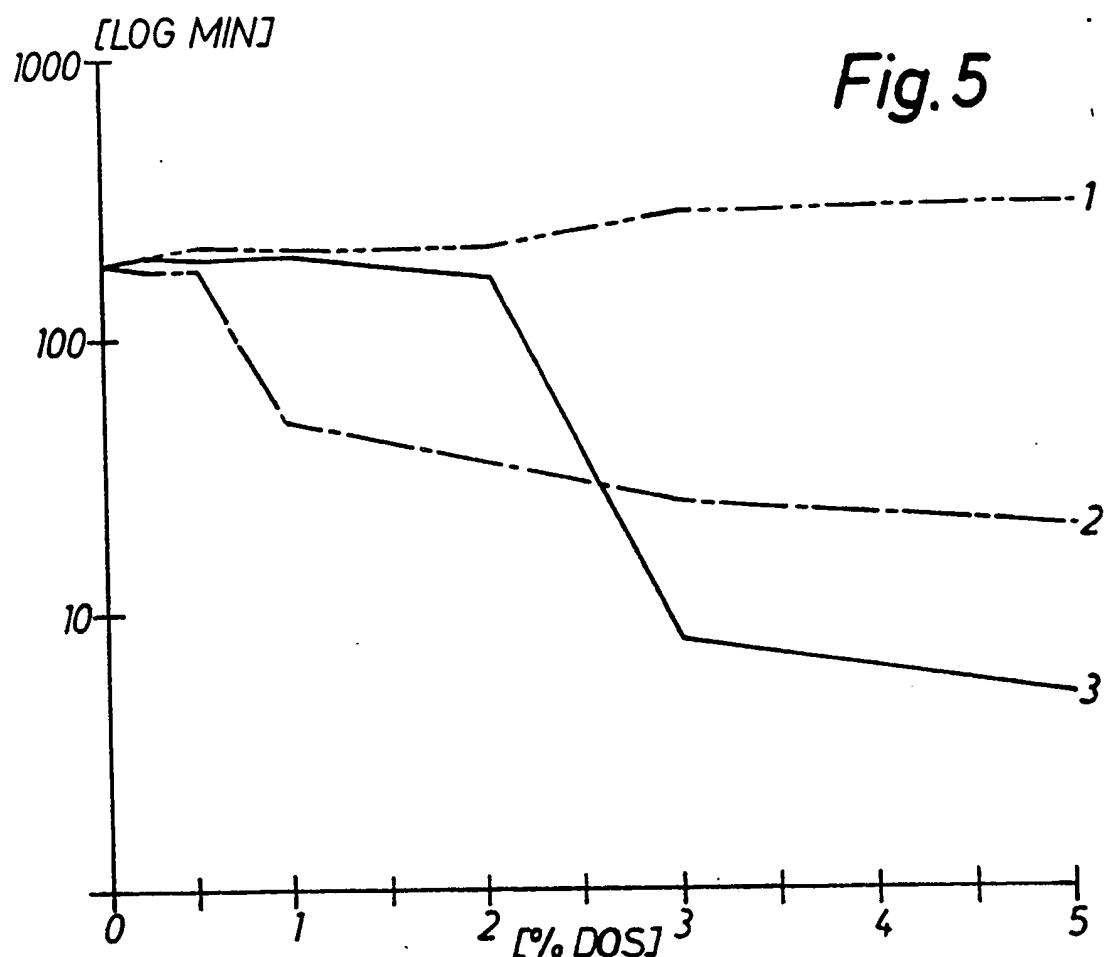
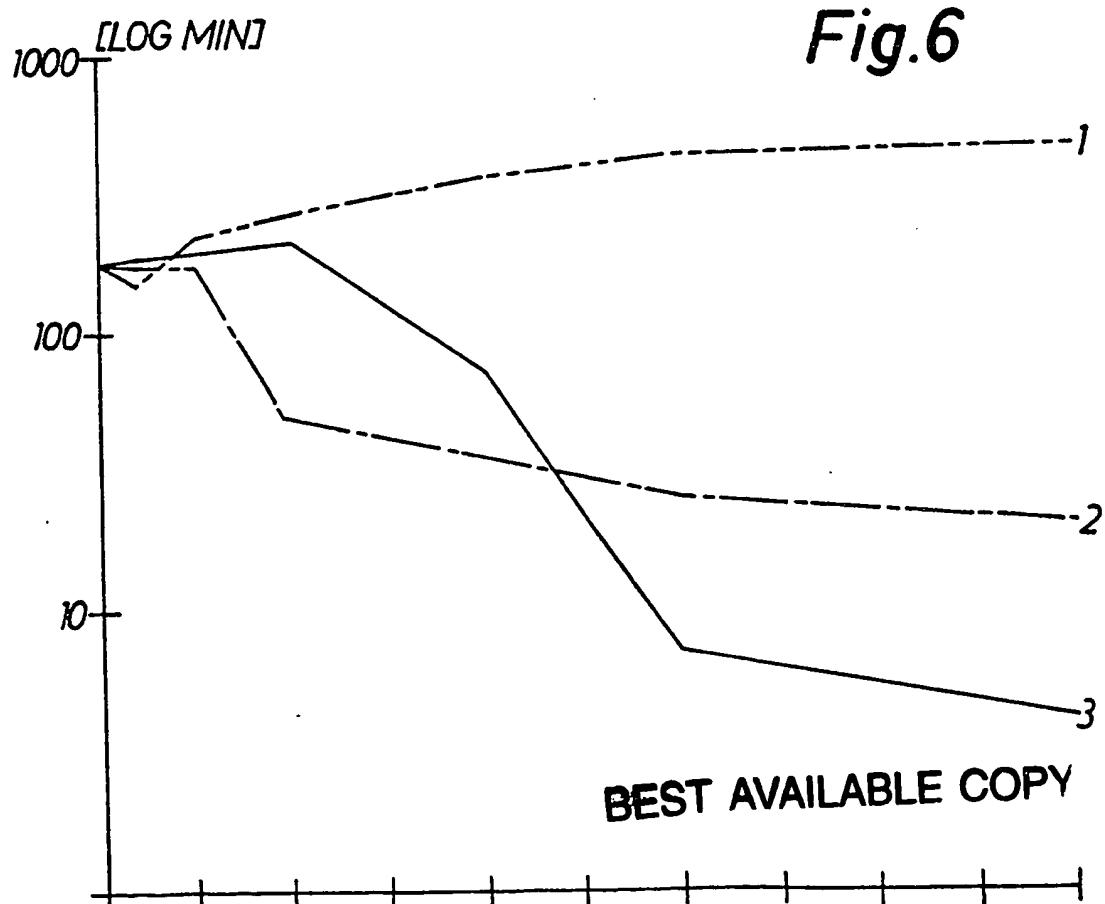
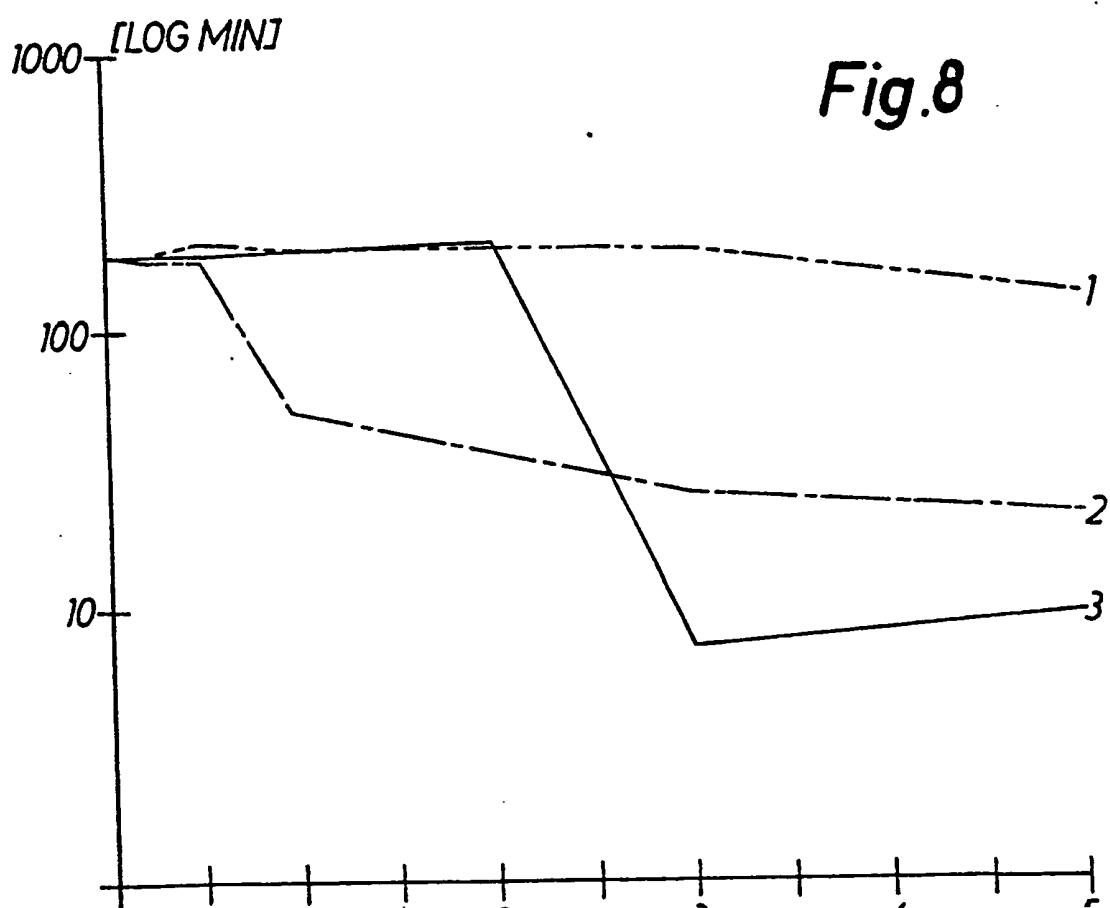
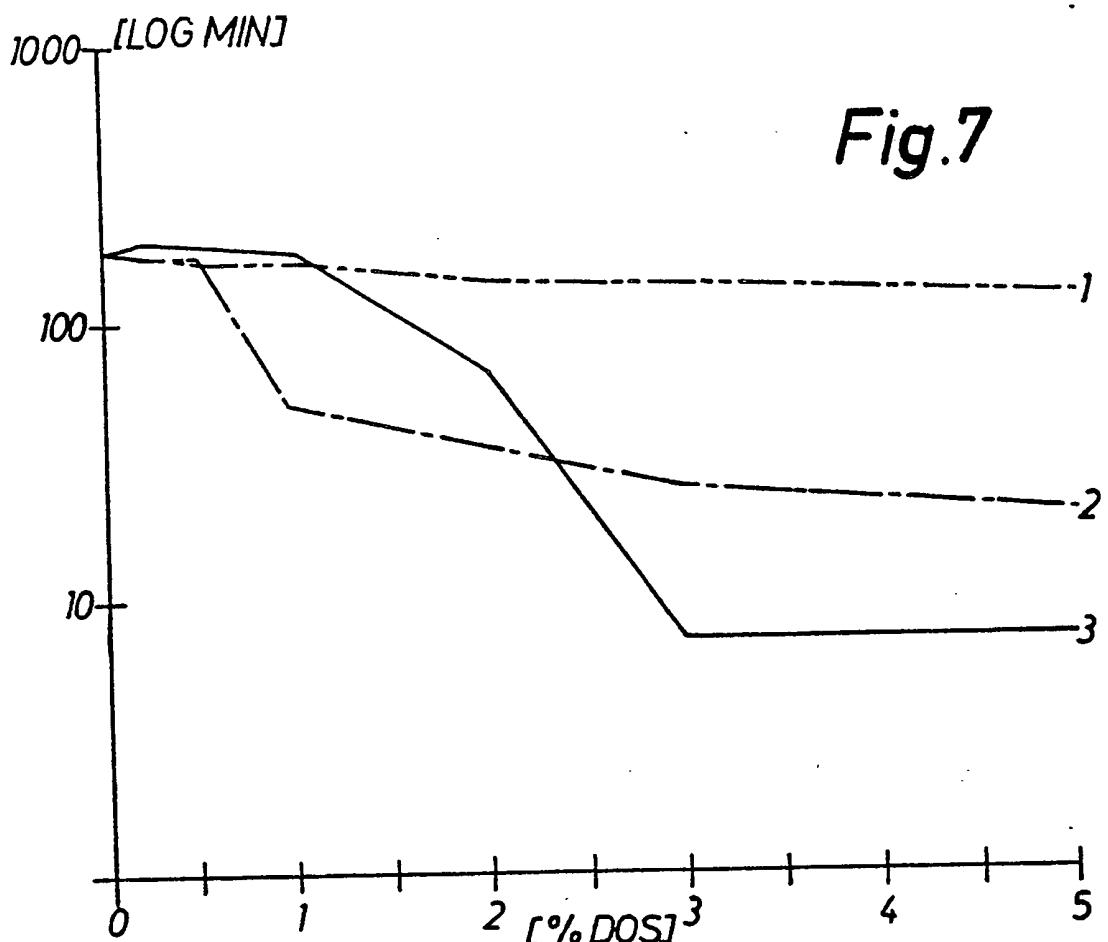


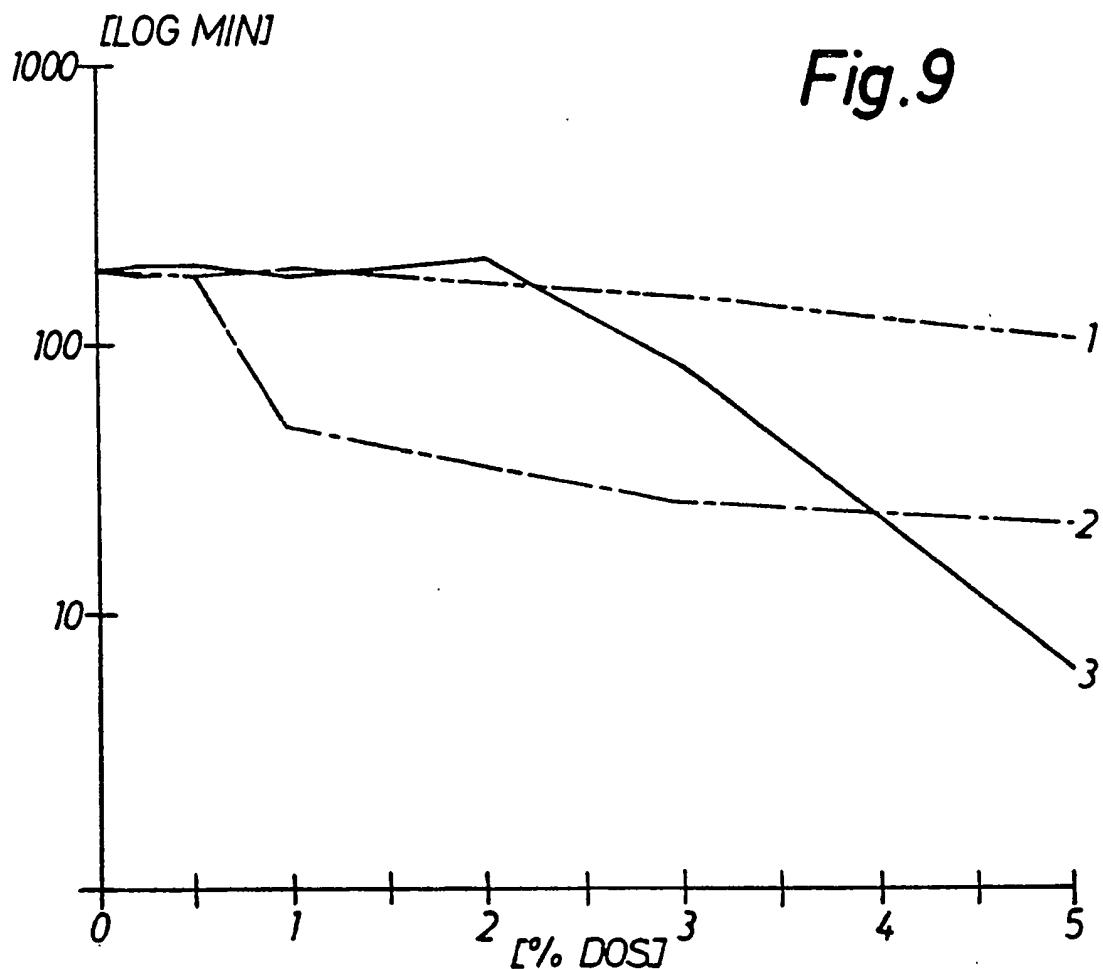
Fig. 6





0076927

5 / 5





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0076927
Nr. der Anmeldung

EP 82 10 8241.9

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>EP - A1 - 0 026 262</u> (GIULINI CHEMIE GMBH) * Ansprüche 1, 5, 8; Seiten 3, 4 * -- <u>DE - A1 - 2 548 687</u> (F. ULLRICH) * Anspruch 1 * -- <u>FR - A1 - 2 471 955</u> (GRACE SARL) * Ansprüche 1, 9; Seite 3, Beispiel * -- Chemical Abstract Band 86, Nr. 18, Mai 1977 Columbus, Ohio, USA Seite 300, Spalte 2, Abstract Nr. 126087c & <u>JP - A - 76 - 144 425</u> -----	1,2,4	C 04 B 13/22 C 04 B 13/21
A		4	
A		3	
A		1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 04 B 13/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie. übereinstimmendes Dokument
X	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Berlin	21-12-1982	STROUD	